

## 水熱条件下での二酸化炭素の還元反応に関する研究

著者	郡 寿也
号	19
発行年	2003
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/13077">http://hdl.handle.net/10097/13077</a>

氏 名	こおり としなり
郡 名	寿 也
授 与 学 位	博士（学術）
学 位 授 与 年 月 日	平成 16 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院環境科学研究科（博士課程）環境科学専攻
学 位 論 文 題 目	水熱条件下での二酸化炭素の還元反応に関する研究
指 導 教 官 名	東北大学教授 山崎 仲道
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 山崎 仲道 東北大学教授 橋田 俊之 (工学研究科)
	東北大学教授 阿尻 雅文 東北大学助教授 土屋 範芳 (工学研究科)

## 論 文 内 容 要 旨

我々人類が化石燃料を大量消費することによって快適な生活を営んできた結果、大気中の二酸化炭素ガス濃度は急激に増加し、それにとמונau地球温暖化が大きな問題となってきた。大気中の二酸化炭素濃度の増加を防止するためには、排出量の抑制・削減だけでなく、既に排出された二酸化炭素の回収、再固定化や化学原料としての再利用が必要である。

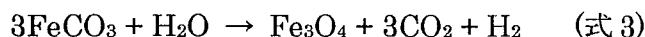
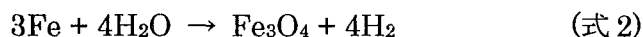
生物の炭酸同化作用は、低温で水と太陽エネルギーを利用して二酸化炭素を固定化する方法として非常に興味深いが、工業化には多くの問題点がある。一方、ガス相における二酸化炭素や一酸化炭素の接触水素還元反応による炭化水素類の合成は、大規模な工業化が容易であり、触媒作用や反応機構に関する非常に多くの研究がなされてきた。しかし、水を反応媒体とする二酸化炭素の還元反応例は非常に少なく、それらの報告では二酸化炭素から有機化合物への転換率は低く、その反応機構も明白でない。

本論文では高温・高圧の水を媒体とする水熱条件下で二酸化炭素の還元を行い、二酸化炭素の還元に必要な水素ガスの発生、二酸化炭素の化学種( $\text{CO}_2$  ガス、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ )や触媒による還元生成物の収率およびその反応機構に関する基礎的知見を得た。

第 1 章では、二酸化炭素と地球温暖化メカニズムおよび二酸化炭素の化学的・生物的固定化方法を概説した。また、化学反応場としての水の特徴と利用例を述べ、本研究の目的を明示した。

第 2 章では、水熱条件下で二酸化炭素の還元反応に必要な水素ガスを発生させることを目的として鉄と二酸化炭素ガスの反応を行い、水素の発生過程と還元生成物について検討を行った。低温処理では、水に溶解した二酸化炭素と鉄の反応によって炭酸鉄と水素ガスが生成した(式 1)。一方、高温処理( $>300^\circ\text{C}$ )では、水と鉄の反応(式 2)および低温処理で生成した炭酸鉄の分解反応(式 3)によ

ってマグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )と水素ガスが生成した。この結果から、鉄は水熱条件下において水素発生材として作用することが明らかとなった。



発生した水素ガスは、二酸化炭素を蟻酸とメタン、エタン、プロパン、プロペン、i-ブタン、n-ブタンの炭化水素ガスに還元した。得られた炭化水素ガスの主成分(>95mol%)はメタンであった。蟻酸収量は低温・長時間処理で増加したが、高温処理での生成量は短時間で極大を示した後、時間とともに減少した。一方、メタンは200℃では生成しなかったが、300℃処理での生成量は時間とともに増加した。(図 1)。しかし、この実験での二酸化炭素の還元生成物への転換率は1mol%以下であった。

第 3 章では、炭酸ガスの代わりに炭酸水素ナトリウムを炭酸源として用いた。炭酸ガスを用いた場合の反応処理溶液は弱酸性であったが、炭酸水素ナトリウムでは弱アルカリ性を示した。300℃、6 時間処理において、炭酸水素ナトリウムは約 50mol%が蟻酸イオンに還元され、原料として用いた炭酸源の化学種(溶液の pH)によって還元性が大きく異なった。水素ガス発生材として用いた鉄および反応生成物( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )による触媒作用(第 4 章)の可能性を除外するために、外部から水素ガスを導入して炭酸水素ナトリウムの還元特性を検討した。蟻酸イオンへの還元は 150℃程度から始まり、生成量は温度とともに増加したが、高温での転換率は減少した(図 2)。蟻酸ナトリウムを用いた実験から、高温では炭酸水素ナトリウムから蟻酸ナトリウムへの還元反応と、蟻酸ナトリウムの分解反応が平衡(式 4)していることが分かった。



炭酸水素ナトリウムの還元にあつた水充填率の影響を検討した。水が存在しない場合、炭酸水素ナトリウムは二酸化炭素に熱分解されるだけで蟻酸ナトリウムに還元されなかった(図 3)。水の充填率が増加すると蟻酸ナトリウム生成量が増加することから、水熱条件下では二酸化炭素ガスでなく炭酸水素イオンが蟻酸イオンに還元されることが判明した。蟻酸生成にあつた水素圧の効果を検討した結果、各処理温度において蟻酸ナトリウムの生成量は充填水素圧の 1/2 乗に比例した。この結

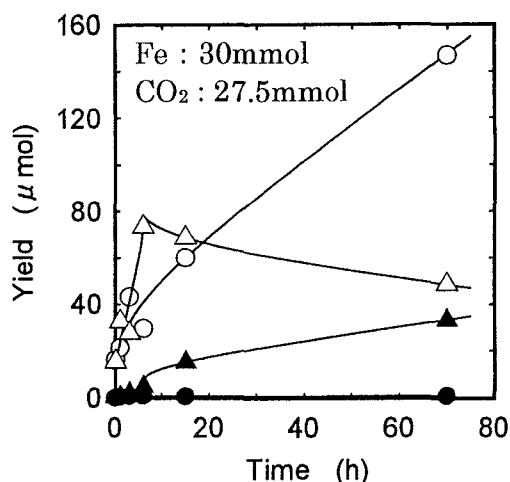


図 1 蟻酸及びメタン収量の時間変化

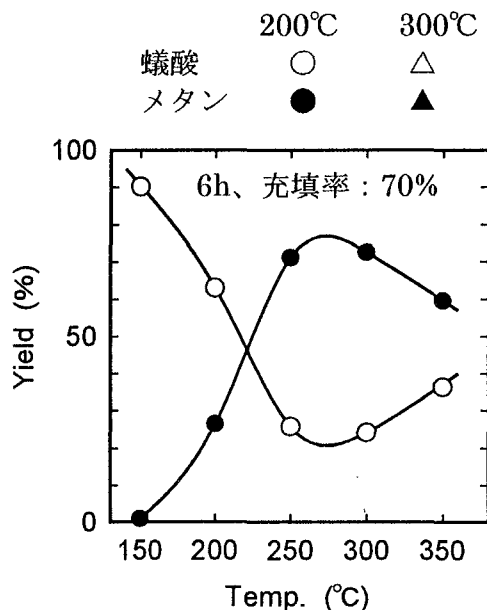


図 2 炭酸水素ナトリウムの蟻酸ナトリウムへの還元

○ :  $\text{HCO}_3^-$  ● :  $\text{HCOO}^-$   
 $\text{NaHCO}_3(5.5\text{mmol})$ 、 $\text{H}_2(27.5\text{mmol})$

果から、還元反応は容器壁面に解離吸着した水素ガスによって進行していると考察した。この還元反応の初期段階の速度式を  $\frac{d[HCOONa]}{dt} = k[NaHCO_3][H_2]^{1/2}$  と仮定して、200～300℃の反応速度を求め、見掛けの活性化エネルギーを計算した結果、その値は 73kJ/mol と見積もられた。

第4章では、炭酸水素ナトリウムの還元反応に対する触媒作用について検討した。ハステロイ C(Ni 合金)製の反応容器は、炭酸水素ナトリウムから蟻酸ナトリウムへの触媒作用を示したが、メタン化触媒としての能力は示さなかった。この結果は、触媒無添加でこの反応容器を用いることによって炭酸水素ナトリウムから高選択的に蟻酸ナトリウムへの還元が可能であることを示している。金属(Pt,Cu)はメタン化触媒として作用し、特にニッケルは優れた触媒特性を示したが、酸化物(SiO<sub>2</sub>,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)は還元触媒として作用しなかった。ニッケル添加量が多い場合や比表面積の大きなラネーニッケルを用いるとメタン転換率が増加することから、還元反応は触媒表面上で進行した。ラネーニッケルを用いると、150℃の低温処理において炭酸水素ナトリウムを高収率で蟻酸ナトリウムへ還元することが可能であった。ニッケル触媒表面上では、蟻酸イオンへの還元反応とメタンへの還元反応が進行し、低温では蟻酸への還元速度が、高温ではメタンへの還元速度が大きかった(図4)。

第5章では、各種炭酸源を用いて水熱条件下での蟻酸イオンへの還元過程とメタンへの還元過程について考察した。酸性および強アルカリ性では二酸化炭素は蟻酸(蟻酸イオン)に還元されず、弱アルカリ性において炭酸水素イオンが蟻酸イオンに還元された(表1)。この還元機構は、反応容器(触媒)に吸着した炭酸水素イオンの炭素原子と酸素原子に解離吸着した水素原子が付加して分子内ジオールを形成し、これが分子内脱水した後、反応容器表面から脱離して蟻酸イオンとして安定化すると類推した。また、ニッケル触媒を添加してメタン化過程を考察した。反応溶液が強酸性の場合にはメタンへの還元は進行せず、強アルカリ性では炭酸イオンが安定に存在した。アルカリ性では還元生成物の蟻酸イオンが安定となり、メタンへの転換率は小さかった。一方、二酸化炭素ガスを用いた場合(弱酸性)はメタン化が進行し、更にガス相(水無添加)より

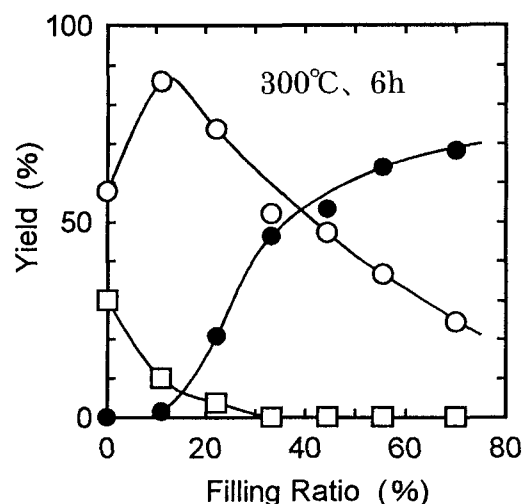


図3 炭酸水素ナトリウムの還元に対する水の充填率の影響

□ : CO<sub>2</sub> ○ : HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ● : HCOO<sup>-</sup>  
NaHCO<sub>3</sub>(5.5mmol)、H<sub>2</sub>(27.5mmol)

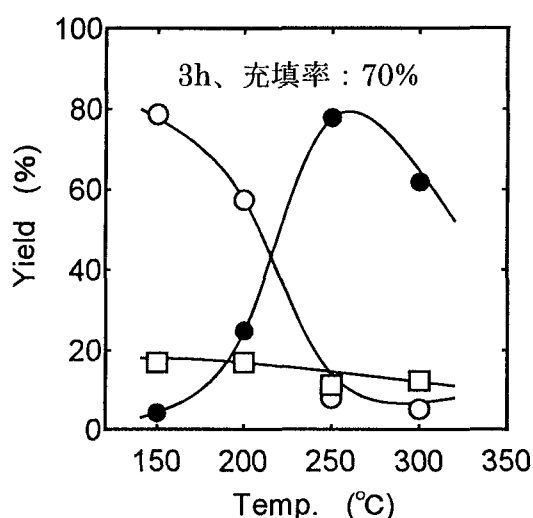


図4 ラネーニッケルを用いた炭酸ナトリウムの還元

□ : HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ○ : HCOO<sup>-</sup> ● : CH<sub>4</sub>  
NaHCO<sub>3</sub>(5.5mmol)、H<sub>2</sub>(27.5mmol)  
Ni(2mmol)

も高いメタン転換率を示すことから、触媒表面上で炭酸水素イオンがメタンに還元されると考えられた。いかなる反応条件においてもガス相に一酸化炭素は検出されず、得られたガスの炭素数分布の傾きが非常に大きいことから、水熱条件下では一酸化炭素を経由するメタン還元反応は起こっていないと結論した。また、メタノールは水熱条件下で安定に存在することから、メタン化はメタノールを経由していないと考えられた。

表 1 各種炭酸源による蟻酸への還元 (300℃、3h、H<sub>2</sub> : 27.5mmol)

原料 (5.5mmol)	HCOO <sup>-</sup> (%)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (%)	pH*
CO <sub>2</sub> + HCl	0.76	9.5	6.2
CO <sub>2</sub>	0.93	7.6	6.4
NaHCO <sub>3</sub>	72.5	24.2	9.1
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	68.7	31.5	12.8
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaOH	9.5	89.1	13.8

\* : 反応処理後の溶液を 200ml に希釈して測定

第 6 章では、水熱条件下での二酸化炭素(炭酸水素ナトリウム)の還元反応の工業的プロセスの可能性について示した。

以上の結論として、水熱条件下での二酸化炭素還元反応では、炭酸源の化学種(反応溶液の pH)が還元過程に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。また、還元触媒を選択することにより、蟻酸塩(蟻酸イオン)やメタンを高収率・高選択的に低温から得ることが可能であった。

# 論文審査結果の要旨

本研旧は、高温高压の水を溶媒とする水熱条件下で二酸化炭素の還元反応を行い、還元生成物やその反応機構に関する基礎的な知見を得るために行われたものであり、全編7章からなる。

第1章は序論であり、研究の背景、既往の二酸化炭素固定化に関する研究例を紹介すると同時に、水熱反応の特徴について概説し、本研究の目的を述べている。

第2章では水熱条件下で鉄を還元剤とした場合の炭酸ガスの還元反応について調べ、還元反応について必要な水素の発生過程と還元生成物であるアルカン類およびカルボン酸の生成について確認し、水熱方法の可能性を示した。

第3章では炭酸ガスの代わりに炭酸イオンを利用し、水素ガスを直接還元剤とし、pHと反応性について調べ、弱アルカリ性の炭酸水素イオンを生成する条件では一気に桁違いの蟻酸の収量が得られることを見出した。同時に反応速度論から反応機構を考察し、水素ガスの反応容器壁での解離吸着による活性化を確認した。

第4章では水素活性化を商店においた触媒について見当し、ニッケルの高い触媒能を見出し、150℃の低温でも高い収率の蟻酸が得られると同時にメタンへの還元も進むことを示した。

第5章では水熱条件下での蟻酸イオンへの還元過程とメタンへの還元過程についての考察を述べている。酸性および強いアルカリ性では蟻酸に還元されず、炭酸水素イオンの存在のみが蟻酸までの還元が可能であることを明確にし、あわせてニッケル触媒によるメタン化の過程についての考察を述べている。

第6章では、工業化の可能性について述べている。特に反応が300℃以下であることから、廃熱の利用できる範囲であること。またアルカリの循環使用の可能性と同時に水素の安価な供給が重要であると述べている。

また蟻酸からメタンへの還元過程のなかで、中間生成物であるメタノールの選択合成の可能性についても触れ、本水熱方法の将来性についておおきな可能性を示した。

第7章は研究の総括および結論である。

以上、本研求は環境問題としても喫緊の課題である二酸化炭素を資源として活用することによる二酸化炭素削減の一方向を示唆するきわめて独創性の高い、かつ有意義な研究成果を示しており、社会的貢献度の高い研究といえる。

よって、本論文は博士（学術）の学位論文として合格と認める。